Über die Einwirkung von

Einfach- und Zweifach-Chlorschwefel

auf sulfinsaure und thiosulfonsaure Salze sowie auf Mercaptane.

Victor Hornung.

Rostock.
CARL HINSTORFFS BUCHDRUCKEREI.
1898.

Über die Einwirkung von

Einfach- und Zweifach-Chlorschwefel

auf sulfinsaure und thiosulfonsaure Salze sowie auf Mercaptane.

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der Doktorwürde

der

Hohen philosophischen Fakultät

der Grossherzogl. Landesuniversität Rostock

vorgelegt

von

Victor Hornung

aus Bielefeld.

ACAD.
LUGD. BAT.
BIBL.

Rostock.

Carl Hinstorffs Buchdruckerei.

1898.

Referent: Prof. Dr. A. Michaelis.

Seinen teuren Eltern

in Liebe und Dankbarkeit

gewidmet

vom Verfasser.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41552726_0123

Einleitung.

Über ein Thioanhydrid der Toluolthiosulfonsäure berichtet zuerst C. W. Blomstrand[1]. Er liess auf das in Alkohol gelöste Alkalisalz dieser Säure Jod einwirken, indem er die Bildung einer Tetrathionverbindung erwartete, nach der Gleichung:

$$2\,C_7H_7SO_2SNa + J_2 = 2\,NaJ + (C_7H_7SO_2)S_2.$$

Er fand jedoch, dass eine um ein Schwefelatom reichere Verbindung, eine Pentathionverbindung, entstanden war. Später stellten dann R. Otto und J. Troeger[2] weitere Versuche mit sulfinsauren und thiosulfonsauren Salzen in der Benzol- und Paratoluolreihe an und gelangten vornehmlich zu Gemischen von Thioanhydriden. Deshalb schien es von Interesse zu sein, festzustellen, wie die Reactionen bei der Einwirkung von Zweifach- und Einfach-Chlorschwefel auf sulfinsaure und thiosulfonsaure Salze verlaufen würden, ob man hier direkt zu ein-

[1]) C. W. Blomstrand Ber. 3, 964.

[2]) R. Otto und J. Troeger Ber. 24, 1138.

heitlichen Polythionverbindungen oder ebenfalls zu Gemischen solcher, wie es R. Otto und J. Troeger beobachtet haben, gelangte. Um diese Frage experimentell zu entscheiden, liess ich S_2Cl_2 sowie SCl_2 auf die sulfinsauren und thiosulfonsauren Salze der Benzol-, Toluol- und Naphtalinreihe einwirken. Sollte es auf diese Weise gelingen, glatte Umsetzungen zu erzielen, so war mit Hülfe dieser Methode die Darstellung der bis jetzt noch nicht bekannten Hexathionverbindungen durch Einwirkung von S_2Cl_2 auf die thiosulfonsauren Salze zu ermöglichen. Über Polysulfide, die durch Einwirkung von Einfach-Chlorschwefel auf Merkaptane gewonnen sind, finden sich in der Litteratur bereits verschiedene Angaben[1]. Soweit solche Polysulfide noch nicht dargestellt waren, bin ich bestrebt gewesen, die in der Litteratur noch vorhandenen Lücken auszufüllen, natürlich nur soweit es in den Rahmen dieser Arbeit hineinpasst.

[1]) P. Claesson J. pr. Ch. 15, 214.
A. Milch desgl. [2] 37, 208 und 37, 212.
J. Troeger und W. Voigtländer desgl. 54, 522.

Experimenteller Teil.

S_2Cl_2 und Benzolsulfinsaures Natrium.

Die Komponenten Halbchlorschwefel und benzolsulfinsaures Natrium wirken nach folgender Gleichung auf einander ein:

$$2\,C_6H_5SO_2Na + S_2Cl_2 = 2\,NaCl + \begin{matrix} C_6H_5SO_2 \\ C_6H_5SO_2 \end{matrix}\!\!>\!S_2$$

10 g feinst gepulvertes Salz in viel Tetrachlorkohlenstoff suspendiert, wurden unter Kühlung und beständigem Schütteln tropfenweise mit der entsprechenden Menge Halbchlorschwefel versetzt. Nach dem Abdunsten des Tetrachlorkohlenstoffs auf dem Wasserbade, wurde der gebildete, sauer reagierende Körper mit Natriumkarbonat neutralisiert; das anfänglich dickflüssige, ölige Produkt erstarrte nach kurzer Zeit. Dasselbe wurde nunmehr fein zerrieben und, um es von anhaftenden Unreinlichkeiten zu befreien, wiederholt mit Wasser digeriert, dann auf dem Filter gesammelt und getrocknet. Man erhält auf diese Weise ein weisses Krystallmehl vom Schmelzpunkt 76^0—77^0, welches die reine Tetrathion-

verbindung[1] von der Formel $C_6H_5SO_2 \diagdown S_2$ darstellt.
$C_6H_5SO_2 \diagup$

Analysen:

I. 0,2430 g Substanz gaben 0,3702 g CO_2 = 0,10096 g C = 41,54% C und 0,0634 g H_2O = 0,00704 g H = 2,89% H.

II. 0,2490 g Substanz gaben 0,3785 g CO_2 = 0,10322 g C = 41,45% C und 0,0628 g H_2O = 0,00697 g H = 2,80% H.

III. 0,1367 g Substanz gaben 0,368 g $BaSO_4$ = 0,0505 g S = 36,94% S.

Berechnet:			Gefunden:		
auf die Formel $C_{12}H_{10}S_4O_4$			I.	II.	III.
C_{12} = 144	= 41,6%		41,54%	41,45%	—
H_{10} = 10	= 2,9%		2,89%	2,80%	—
S_4 = 128	= 37,0%		—	—	36,94%
O_4 = 64	= 18,5%		—	—	—
346	100%				

Nachdem hiermit also bewiesen, dass die Tetrathionverbindung bei Befolgung obiger Angaben ohne Schwierigkeiten zu erhalten ist, wurde das Rohprodukt aus Alkohol umkrystallisiert; die weissen, verschieden ausgebildeten Krystalle besassen keinen einheitlichen Schmelzpunkt und stellten ein Gemisch dar von Tetrathionverbindung und einer schwefelreicheren Verbindung, also vermutlich der Pentathionverbindung, wie aus folgenden analytischen Daten ersichtlich ist:

[1]) Der Kürze halber sind die in der vorliegenden Arbeit erhaltenen Schwefelverbindungen nach der in ihnen enthaltenen Anzahl von Schwefelatomen, als Tri-Tetra-Penta- und Hexathionverbindungen bezeichnet.

Analysen:

I. 0,2517 g Substanz gaben 0,3772 g CO_2 = 0,1028 g C = 40,87% C und 0,0643 g H_2O = 0,00714 g H = 2,83% H.

II. 0,2554 g Substanz gaben 0,3814 g CO_2 = 0,1040 g C = 40,72% C und 0,0675 g H_2O = 0,0075 g H = 2,93% H.

Berechnet:	Berechnet:	Gefunden;	
$C_{12}H_{10}S_4O_4$.	$C_{12}H_{10}S_5O_4$.	I.	II.
C = 41,6%	C = 38,09%	40,87%	40,72%
H = 2,9%	H = 2,64%	2,83%	2,93%

Das Reaktionsgemisch wurde nach dem von R. Otto und J. Troeger angewandten Trennungsverfahren derartiger Gemische, zunächst mit Benzin, dann mit Petroläther in der Siedhitze ausgezogen; es hinterblieb ein unlöslicher Rückstand, der aus Eisessig umkrystallisiert, nach der Analyse und dem Schmelzpunkte (103°), die Pentathionverbindung darstellte.

Analysen:

I. 0,2608 g Substanz gaben 0,3658 g CO_2 = 0,09977 g C = 38,25% C und 0,0622 g H_2O = 0,006911 g H = 2,64% H.

II. 0,2483 g Substanz gaben 0,3489 g CO_2 = 0,09515 g C = 38,32% C und 0,0586 g H_2O = 0,006511 g H = 2,62% H.

III. 0,1018 g Substanz gaben 0,3145 g $BaSO_4$ = 0,04319 g S = 42,42% S.

Berechnet:		Gefunden:		
auf die Formel $C_{12}H_{10}S_5O_4$		I.	II.	III.
$C_{12} = 144 =$	38,09%	38,25%	38,32%	—
$H_{10} = 10 =$	2,64%	2,64%	2,62%	—
$S_5 = 160 =$	42,32%	—	—	42,42%
$O_4 = 64 =$	16,93%	—	—	—
378	99,98%			

Der im Benzin und Petroläther gelöste Anteil, bestand aus einem Gemisch von Tetrathion- und Pentathionverbindung, wie aus nachstehender Analyse ersichtlich:

Analyse:

0,2500 g Substanz gaben 0,3592 g CO_2 = 0,09796 g C = 39,18% C und 0,0578 g H_2O = 0,0642 g H = 2,56% H.

Berechnet:	Berechnet:	Gefunden:
$C_{12}H_{10}S_4O_4$.	$C_{12}H_{10}S_5O_4$.	
C = 41,6%	C = 38,09%	C = 39,18%
H = 2,9%	H = 2,64%	H = 2,56%

Dieses Gemenge wurde mit kaltem Äther längere Zeit kräftig geschüttelt, wobei ungefähr die Hälfte der Krystalle sich auflöste. Nach dem Abdunsten des Äthers hinterblieb ein hell gefärbtes Öl, das in Alkohol aufgenommen, krystallinisch erstarrte. Die so gewonnenen, durchsichtigen, blättrigen Krystalle vom Schmelzpunkt 76°—78°, stellten die Tetrathionverbindung dar.

Analyse:

0,2476 g Substanz gaben 0,3752 g CO_2 = 0,1023 g C = 41,32% C und 0,0616 g H_2O = 0,00684 g H = 2,76% H.

Berechnet:	Gefunden:
auf die Formel $C_{12}H_{10}S_4O_4$	
C = 41,6%	C = 41,32%
H = 2,9%	H = 2,76%

Die in Äther unlöslichen Krystalle bestanden, wie aus der nachstehenden Analyse zu ersehen, immer noch aus einem Gemisch der beiden vorgenannten, isolierten Verbindungen, der Tetrathion- und Pentathionverbindung.

Analyse:

0,2454 g Substanz gaben 0,3581 g CO_2 = 0,09766 g C = 39,79% C und 0,0594 g H_2O = 0,0066 g H = 2,68% H.

Berechnet:	Berechnet:	Gefunden:
$C_{12}H_{10}S_4O_4$.	$C_2H_{10}S_5O_4$.	
C = 41,6%	C = 38,09%	39,79%
H = 2,9%	H = 2,64%	2,68%

Vorliegende Versuche zeigen also, dass die Tetrathionverbindung glatt und unmittelbar entsteht, wenn man Kühlung anwendet und das Rohprodukt mechanisch reinigt; durch Umkrystallisieren werden dagegen stets Spaltungsprodukte gebildet.

Gleichfalls unregelmässig verläuft der Prozess, wenn man die beiden Komponenten ohne Kühlung auf einander einwirken lässt, wie aus folgendem Versuche ersichtlich ist:

10 g sulfinsaures Salz wurden in Tetrachlorkohlenstoff eingetragen, und ohne Kühlung die theoretische Menge Halbchlorschwefel tropfenweise hinzugegeben; die Reaktion vollzog sich sofort unter beträchtlicher Wärmenentwicklung. Das erstarrt

Rohproduct wurde mit Wasser zerrieben, dann mit Schwefelkohlenstoff kurze Zeit behandelt, um anhaftenden Schwefel zu entfernen, und getrocknet. Alsdann wurde dasselbe mit Benzin und Petroläther in der Siedhitze behandelt; nach dem Abdunsten der Lösungen hinterblieben nur Spuren eines krystallinischen Körpers, die bei 76°—78° schmolzen, also aus Tetrathionverbindung bestanden. Der unlösliche Rückstand wurde aus Eisessig umkrystallisiert und lieferte die Pentathionverbindung in Form weisser, stark glänzender, bei 103° schmelzender Plättchen.

Analyse:

0,2528 g Substanz gaben 0,3540 g CO_2 = 0,09654 g C = 38,18% C und 0,0596 g H_2O = 0,00662 g H = 2,61% H.

Berechnet:	Gefunden:
auf die Formel $C_{12} H_{10} S_5 O_4$	
C = 38,09%	38,18%
H = 2,64%	2,61%

Schliesslich wurde noch ein weiterer Versuch angestellt und zwar mit dem Unterschiede, dass das Salz in Wasser suspendiert wurde. Das nach dem langsamen Eintragen des Halbchlorschwefels erstarrte Reaktionsprodukt, stellte nach dem Trocknen ein weisses, körniges Pulver dar ohne einheitlichen Schmelzpunkt und bestand im wesentlichen aus Pentathionverbindung, mit Beimengungen von Tetrathionverbindung. Die Analyse ergab folgende Werte:

Analyse:

0,2470 g Substanz gaben 0,3576 g CO_2 = 0,09752 g C = 39,50% C und 0,0648 g H_2O = 0,0072 g H = 2,91% H.

Berechnet:	Berechnet:	Gefunden:
$C_{12}H_{10}S_4O_4$,	$C_{12}H_{10}S_5O_4$	
C = 41,6%	C = 38,09%	39,50%
H = 2,9%	H = 2,64%	2,91%

Der Körper wurde, wie mehrfach erwähnt, mit Benzin und Petroläther behandelt. In Lösung gingen nur Spuren weisser Krystalle, die nach dem Schmelzpunkte zu urteilen, hauptsächlich aus Pentathionverbindung bestanden. Der in Benzin unlösliche Rückstand wurde in siedenden Eisessig aufgenommen. Beim Erkalten schied die Lösung Krystalle ab, die bei 103° schmolzen. Ein anderer Teil des Rohproduktes wurde längere Zeit mit Äther geschüttelt; ein Teil ging in Lösung. Beide Krystallmengen, die gelösten wie ungelösten, bestanden aus der Pentathionverbindung.

Analysen:

I. 0,2465 g Substanz gaben 0,3452 g CO_2 = 0,09414 g C = 38,19% C und 0,0579 g H_2O = 0,00643 g H = 2,60% H.

II. 0,2310 g Substanz gaben 0,3218 g CO_2 = 0,08776 g C = 37,99% C und 0,0573 g H_2O = 0,006366 g H = 2,75% H.

Berechnet:		Gefunden:	
auf die Formel $C_{12} H_{10} S_5 O_4$			
$C_{12} = 144 = 38{,}09\%$		$38{,}19\%$	$37{,}99\%$
$H_{10} = 10 = 2{,}64\%$		$2{,}60\%$	$2{,}75\%$
$S_5 = 160 = 42{,}32\%$		—	—
$O_4 = 64 = 16{,}93\%$		—	—
378	$99{,}98\%$		

Auffallenderweise wurde, wie vorliegende Zeilen beweisen, bei sämmtlichen Versuchen, nie die Trithionverbindung, $(C_6 H_5 SO_2)_2 S$, beobachtet. Denn, wie R. Otto und J. Troeger[1] gezeigt haben, zerfällt die Tetrathionverbindung bei längerem Erhitzen im Lösungsmittel in Trithion- und Penthathionverbindung, gemäss folgender Gleichung:

$$2\left(\begin{matrix} C_6 H_5 SO_2 \\ C_6 H_5 SO_2 \end{matrix}\right)S_2 = \begin{matrix} C_6 H_5 SO_2 \\ C_6 H_5 SO_2 \end{matrix}S + \begin{matrix} C_6 H_5 SO_2 \\ C_6 H_5 SO_2 \end{matrix}S_3$$

Erklären liesse sich der Prozess vielleicht damit, dass die Trithionverbindung durch Schwefelanlagerung in Tetrathion- und Pentathionverbindung überführt wird, indem der Halbchlorschwefel sich bei Gegenwart von Wasser zersetzt und Schwefel abspaltet. Für diese Annahme spricht ja auch die Thatsache, dass bei dem letzten Versuche, wo das sulfinsaure Salz in Wasser suspendiert wurde, vorherrschend Pentathionverbindung entstand. Der Prozess liesse sich alsdann durch folgende Gleichungen veranschaulichen:

[1]) R. Otto und J. Troeger, Ber. 24, 1130.

$$2\,S_2Cl_2 + 2\,H_2O = 4\,HCl + SO_2 + 3\,S$$

$$\begin{matrix} C_6H_5SO_2 \\ C_6H_5SO_2 \end{matrix}\!\!>\!S + S = \begin{matrix} C_6H_5SO_2 \\ C_6H_5SO_2 \end{matrix}\!\!>\!S_2$$

und

$$\begin{matrix} C_6H_5SO_2 \\ C_6H_5SO_2 \end{matrix}\!\!>\!S + S_2 = \begin{matrix} C_6H_5SO_2 \\ C_6H_5SO_2 \end{matrix}\!\!>\!S_3.$$

S_2Cl_2 und Paratoluolsulfinsaures Natrium.

Die Reaktionsgleichung ist folgende:

$$2\,C_7H_7SO_2Na + S_2Cl_2 = 2\,NaCl + \begin{matrix} C_7H_7SO_2 \\ C_7H_7SO_2 \end{matrix}\!\!>\!S_2$$

Wie R. Otto und J. Troeger[1] gezeigt haben, verläuft der Prozess bei der Einwirkung von Jod in der Toluolreihe ähnlich dem in der Benzolreihe; es wurden auch hier Spaltungsprodukte beobachtet. Nur in einem Falle wurde die Tetrathionverbindung als einheitlicher Körper isoliert und, wie die Verfasser bemerken, wohl rein zufällig. Dass man bei der Darstellung einer reinen Tetrathionverbindung auch bei Anwendung von Halbchlorschwefel auf Schwierigkeiten stösst, bestätigen die vorliegenden Versuche.

10 g Salz wurden in Tetrachlorkohlenstoff suspendiert und unter Kühlung tropfenweise mit Halbchlorschwefel versetzt; das feste Reaktionsprodukt wurde mit Wasser fein zerrieben und nach dem Trocknen mit Schwefelkohlenstoff behandelt. Es stellte ein weisses Pulver dar.

---

[1]) R. Otto und J. Troeger. Ber. 24, 1127.

Analysen:

I. 0,2196 g Substanz gaben 0,3570 g CO_2 = 0,09736 g C = 44,33% C und 0,0716 g H_2O = 0,007955 g H = 3,62% H.

II. 0,2467 g Substanz gaben 0,4005 g CO_2 = 0,10922 g C = 44,27% C und 0,085 g H_2O = 0,00944 g H = 3,82% H.

Bei einem zweiten Versuche erhielt man folgende Analysenwerte:

III. 0,2038 g Substanz gaben 0,3314 g CO_2 = 0,09381 g C = 44,34% C und 0,0696 g H_2O = 0,007733 g H = 3,79% H.

Berechnet:		Gefunden:		
auf die Formel $C_{14}H_{14}S_4O_4$		I.	II.	III.
C_{14} = 168 = 44,91%		44,33%	44,27%	44,34%
H_{14} = 14 = 3,74%		3,62%	3,82%	3,79%
S_4 = 128 = 34,22%		—	—	—
O_4 = 64 = 17,11%		—	—	—
374	99,98%			

Die vorstehenden Analysen zeigen, dass in dem Reaktionsprodukt die Tetrathionverbindung nicht vollständig rein vorliegt. Als ein Teil des Produktes mit siedendem Benzin ausgezogen würde, ging nur ein geringer Teil in Lösung und stellte, nach der Analyse, Trithionverbindung dar.

Analyse:

0,0750 g Substanz gaben 0,1360 g CO_2 = 0,03709 g C = 49,45% C und 0,0315 g H_2O = 0,00350 g H = 4,66% H.

Berechnet:		Gefunden:
auf die Formel $C_{14} H_{14} S_3 O_4$		
C_{14} = 168	= 49,1%	49,45%
H_{14} = 14	= 4,1%	4,66%
S_3 = 96	= 28,1%	—
O_4 = 64	= 18,7%	—
342	100,0%	

Die Trithionverbindung bildet, übereinstimmend mit den Angaben von R. Otto und J. Troeger, feine weisse Krystalle vom Schmelzpunkt 133°—134°.

Der in Benzin unlösliche Rückstand stellte dagegen die reine Tetrathionverbindung dar. Nachstehende Analysen bestätigen die Zusammensetzung.

Analysen:

I. 0,2005 g Substanz gaben 0,3280 g CO_2 = 0,08945 g C = 44,61% C und 0,0664 g H_2O = 0,00737 g H = 3,67% H.

II. 0,1386 g Substanz gaben 0,3456 g $BaSO_4$ = 0,04746 g S = 34,24% S.

Berechnet:		Gefunden:	
auf die Formel $C_{14} H_{14} S_4 O_4$		I.	II.
C_{14} = 168	= 44,91%	44,61%	—
H_{14} = 14	= 3,74%	3,67%	—
S_4 = 128	= 34,22%	—	34,24%
O_4 = 64	= 17,11%	—	—
374	99,98%		

Die andere Hälfte des oben erwähnten Reaktionsproduktes wurde mit siedendem Alkohol wiederholt ausgezogen; der Rückstand, aus weissen Krystallen

bestehend, vom Schmelzpunkt 179°—180°, stellte Pentathianverbindung dar von der Formel

$$(C_7 H_7 SO_2)_2 S_3.$$

Analyse:

0,2068 g Substanz gaben 0,3146 g CO_2 = 0,0858 g C = 41,48% C und 0,0720 g H_2O = 0,0080 g H = 3,86% H.

Berechnet:		Gefunden:
auf die Formel: $C_{14} H_{14} S_5 O_4$		
C_{14} = 168	= 41,37%	41,48%
H_{14} = 14	= 3,44%	3,86%
S_5 = 160	= 39,40%	—
O_4 = 64	= 15,76%	—
406	99,97%	

Der in Alkohol lösliche Anteil stellte dagegen wiederum Tetrathionverbindung dar vom Schmelzpunkt 98°—100°.

Analyse:

0,2016 g Substanz gaben 0,3304 g CO_2 = 0,090109 g C = 44,69% C und 0,0686 g H_2O = 0,007622 g H = 3,78% H.

Berechnet:		Gefunden:
auf die Formel $C_{14} H_{14} S_4 O_4$		
C	= 44,91%	44,69%
H	= 3,74%	3,78%.

Der zweite Alkoholauszug enthielt im wesentlichen Pentathionverbindung mit geringen Beimengungen der bei 133°—134° schmelzenden Trithionverbindung. Bei weiteren Versuchen, die in dieser Richtung angestellt wurden, zeigte sich aber, dass

der Prozess in der Toluolreihe bei weitem nicht so glatt verläuft wie in der Benzolreihe. Ein unter denselben äusseren Bedingungen dargestelltes Product lieferte beispielsweise folgende Werte:

Analyse:

0,2022 g Substanz gaben 0,3216 g CO_2 = 0,0877 g C = 43,37% C und 0,0654 g H_2O = 0,007266 g H 3,59% H.

Die Formel $C_{14} H_{14} S_4 O_4$ verlangt 44,91 %C und 3,74% H.

$S_2 Cl_2$ und Orthotoluolsulfinsaures Natrium.

Wäre der Prozess normal verlaufen, so hätte die Tetrathionverbindung, analog den Bildungsweisen in der Benzol- und p-Toluolreihe entstehen müssen, gemäss folgender Gleichung:

$$2\,C_7 H_7 SO_2 Na + S_2 Cl_2 = 2\,Na Cl + \begin{matrix} C_7 H_7 SO_2 \\ C_7 H_7 SO_2 \end{matrix} \Big\rangle S_2$$

Die Analyse bewies jedoch, dass die um ein Schwefelatom reichere Verbindung, die Pentathionverbindung, entstanden war von der Formel $(C_7 H_7 SO_2)_2 S_3$. Das Dickflüssige, erst nach längerer Zeit vollkommen fest werdende Rohprodukt lieferte beim Umkrystallisieren aus Eisessig weisse, glänzende Nadeln.

Analysen:

I. 0,1612 g Substanz gaben 0,2440 g CO_2 = 0,0665 g C = 41,28% C und 0,0532 g H_2O = 0,00591 g H = 3,66% H.

II. 0,1260 g Substanz gaben 0,3642 g $Ba SO_4$ = 0,05001 g S = 39,69% S.

Berechnet:		Gefunden:	
auf die Formel $C_{14}H_{14}S_5O_4$		I.	II.
$C_{14} = 168$	$= 41{,}37\%$	$41{,}28\%$	—
$H_{14} = 14$	$= 3{,}44\%$	$3{,}66\%$	—
$S_5 = 160$	$= 39{,}40\%$	—	$39{,}69\%$
$O_4 = 64$	$= 15{,}76\%$	—	—
406	$99{,}97\%$.		

Die Pentathionverbindung schmilzt bei ungefähr 124^0—125^0 und löst sich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln.

Bei einem zweiten Versuche wurde das gebildete Produkt aus Alkohol umkrystallisiert und bestand gleichfalls aus weissen Nadeln. Dass auch in diesem Falle die Pentathionverbindung vorlag, bestätigte die Analyse.

Analyse:

0,1519 g Substanz gaben 0,2302 g CO_2 = 0,06278 g C = $41{,}32\%$ C und 0,0498 g H_2O = 0,00553 g H = $3{,}64\%$ H.

Berechnet auf die Formel $C_{14}H_{14}S_5O_4$

$C = 41{,}37\%$, $H = 3{,}44\%$.

Dieselben Eigenschaften zeigten auch die aus der Mutterlauge gewonnenen Krystalle.

S_2Cl_2 und α-Naphtalinsulfinsaures Natrium.

Die Reaktionsgleichung ist folgende:

$$2\,C_{10}H_7SO_2Na + S_2Cl_2 = 2\,NaCl + \begin{matrix} C_{10}H_7SO_2 \\ C_{10}H_7SO_2 \end{matrix}\!\!>\!S_2$$

Auch in den beiden Naphtalinreihen gelangte man zu keiner Tetrathionverbindung, denn bei allen

ausgeführten Versuchen konnte nur Pentathionverbindung isoliert werden.

Zu 20 g Salz wurde tropfenweise Halbchlorschwefel hinzugefügt. Das zum grössten Teil feste, von klebrigen Beimengungen durchsetzte Produkt wurde mit Wasser zerrieben und nach einigen Stunden vollkommen fest. Nach dem Auswaschen krystallisiert man dasselbe unter Zusatz von Tierkohle aus Eisessig um.

Analyse:

I. 0,1275 g Substanz gaben 0,2334 g CO_2 = 0,06365 g C = 49,92% C und 0,0334 g H_2O = 0,003711 g H = 2,91% H.

Bei einem zweiten unter denselben Bedingungen ausgeführten Versuche wurde nicht so glatt die Pentathionverbindung erhalten.

Analyse:

II. 0,1607 g Substanz gaben 0,3008 g CO_2 und 0,0820 g C = 51,04% C und 0,0456 g H_2O = 0,00506 g H = 3,15% H.

Berechnet:	Gefunden:	
auf die Formel $C_{20}H_{14}S_5O_4$	I.	II.
C = 50,21%	49,92%	51,04%
H = 2,92%	2,91%	3,15%

Dieser bei der letzten Darstellung gebildete Körper wurde mit Alkohol und Äther behandelt, wobei nur Spuren eines festen Körpers in Lösung gingen. Derselbe zeigte eine gelblich-weisse Farbe und schmolz bei 144° unter Verkohlung; leider reichten aber die geringen Krystallmengen zu einer Analyse

nicht hin. Der Rückstand bestand aus reiner Pentathionverbindung.

Analysen:

I. 0,1605 g Substanz gaben 0,2958 g CO_2 = 0,08067 g C = 50,26% C und 0,044 g H_2O = 0,00488 g H = 3,04% H.

II. 0,1450 g Substanz gaben 0,3540 g $BaSO_4$ = 0,04861 g S = 33,52% S.

Berechnet:	Gefunden:	
auf die Formel $C_{20}H_{14}S_5O_4$	I.	II.
C_{20} = 240 = 50,21%	50,26%	—
H_{14} = 14 = 2,92%	3,04%	—
S_5 = 160 = 33,47%	—	33,52%
O_4 = 64 = 13,40%	—	—
478	100,0%.	

Die Pentathionverbindung bildet ein weisses, mikroskopisch feines Krystallpulver; sie schmilzt bei 167°—168° unter Verkohlung. Löslich ist dieselbe in Benzol, Essigester; zum Teil löslich in Methylalkohol; unlöslich in Äther und Wasser.

Endlich wurde noch bei einem letzten Versuche das Rohprodukt mit siedendem Benzin ausgezogen, wodurch nur harzige, klebrige Beimengungen entfernt wurden. Der körnig, krystallinische Rückstand zeigte dagegen wiederum die Eigenschaften der Pentathionverbindung.

Analyse:

0,2204 g Substanz gaben 0,4080 g CO_2 = 0,11127 g C = 50,48% C und 0,0616 g H_2O = 0,006844 g H = 3,10% H.

Berechnet:	Gefunden:
auf die Formel $C_{20} H_{14} S_5 O_4$	
C = 50,21%	50,48%
H = 2,92%	3,10%

$S_2 Cl_2$ und β-Naphtalinsulfinsaures Natrium.

Wie bereits erwähnt, gelang es auch in der β-Naphtalinreihe nicht, die Tetrathionverbindung zu isolieren. Lässt man Halbchlorschwefel und sulfinsaures Salz analog dem vorigen Versuche auf einander einwirken, so erhält man ein klebriges Reactionsprodukt, dessen Reinigung durch Umkrystallisieren sich als unmöglich erwies, da sich der Körper aus sämmtlichen in Anwendung gebrachten Lösungsmitteln pekig abschied. Auch durch Ausfällen wurde stets nur ein zähes Öl erhalten. Deshalb wurde das Reaktionsprodukt zunächst mit Benzin in der Siedehitze wiederholt ausgezogen, wodurch harzige Beimengungen in Lösung gingen, und alsdann mit kaltem Äther längere Zeit kräftig geschüttelt; ein Teil ging in Lösung. Der Rückstand, aus einem vollkommen festen, feinen Krystallmehl bestehend, wurde in heissen Eisessig aufgenommen. Beim Erkalten schied die Lösung in der ersten Fraktion ein öliges, klebriges Produkt ab, während die zweite Fraktion ein feines, weisses Krystallmehl lieferte, das nach der Analyse die Pentathionverbindung darstellte, von der Formel

$$\begin{matrix} C_{10} H_7 SO_2 \\ C_{10} H_7 SO_2 \end{matrix} \Big\rangle S_3.$$

von R. Schiller und R. Otto[1] dargestellt wurde, habe ich die zu vorliegendem Versuche nötige Salzmenge nach dem neuerdings von Gattermann empfohlenen Verfahren, wie folgt, darstellt:

Der Ausgangkörper, das o-Toluidin, wurde zunächst diazotiert und in eine konzentrierte, wässrige Lösung von schwefliger Säure eingetragen und aus dieser durch Reduktion mittelst Kupferpulvers die o-Toluolsulfinsäure in festem Zustande gewonnen. Diese wurde dann in bekannter Weise durch vorsichtiges Neutralisieren mittelst Sodalösung in das entsprechende Natriumsalz überführt.

Die Trithionverbindung der o-Toluolreihe entsteht in gleicher Weise wie die entsprechende Verbindung der p-Toluolreihe. Die Reaktion vollzog sich unter gelinder Wärmeentwicklung. Nach dem Verjagen des Tetrachlorkohlenstoffs hinterblieb ein dickflüssiges, schwach gelb gefärbtes Öl, das nach längerem Stehen in einer Kältemischung eine weiche Masse bildete, die aus Eisessig umkrystallisiert wurde und weisse, glänzende Krystalle lieferte. Ihrer Ausbildung nach bestanden dieselben aus monoklinen Prismen.

Analysen:

I. 0,1616 g Substanz gaben 0,2942 g CO_2 = 0,08023 g C = 49,65% C und 0,0680 g H_2O = 0,00755 g H = 4,67% H.

II. 0,1623 g Substanz gaben 0,2916 g CO_2 = 0,07952 g C = 49,0% C und 0,0630 g H_2O = 0,0070 g H = 4,31% H.

[1]) R. Schiller u. R. Otto. Ber. 9, 1586.

III. 0,1209 g Substanz gaben 0,2456 g $BaSO_4$ = 0,03373 g S = 27,89% S.

Berechnet:		Gefunden:		
auf die Formel $C_{14}H_{14}S_3O_4$		I.	II.	III.
C_{14} = 168	= 49,12%	49,65%	49,0%	—
H_{14} = 14	= 4,10%	4,67%	4,31%	—
S_3 = 96	= 28,07%	—	—	27,89%
O_4 = 64	= 18,71%	—	—	—
342	100,0%.			

Das o-Toluolthiosulfonsäureanhydrid schmilzt bei 138°—139°. Es ist löslich in Benzol, Äthylalkohol, Chloroform, unlösslich aber in Wasser.

SCl_2 und α-Naphtalinsulfinsaures Natrium.

Die Reaktionsgleichung ist folgende:

$$2\,C_{10}H_7SO_2Na + SCl_2 = 2\,NaCl + \begin{matrix} C_{10}H_7SO_2 \\ C_{10}H_7SO_2 \end{matrix}\!\!>\!S.$$

Während bisher in der Naphtalinreihe die Darstellung der einzelnen Körper mit Schwierigkeiten verknüpft war und die Rohprodukte eine zähe, klebrige Masse bildeten, erfolgt die Umsetzung mit Chlorschwefel vollkommen glatt und einheitlich; schon das Reaktionsprodukt war vollkommen fest. Man krystallisierte aus Eisessig um und erhielt bei guter Ausbeute weisse, glänzende, zum Teil spitzpyramidal, zum Teil säulenförmig ausgebildete Krystalle.

Berechnet:		Gefunden:	
auf die Formel $C_{12}H_{10}S_3O_4$		I.	II.
C_{12} = 144	= 45,86%	46,17%	46,41%
H_{10} = 10	= 3,18%	3,36%	3,06%
S_3 = 96	= 30,57%	—	—
O_4 = 64	= 20,38%	—	—
314	99,99%.		

Die Trithionverbindung, das Thioanhydrid der Benzolthiosulfonsäure schmilzt bei 133° und ist identisch mit dem von R. Otto und J. Troeger aus den Gemischen isolierten Produkte. Leicht löslich ist die Trithionverbindung in Benzol, Essigester; löslich in Methylalkohol, Äthylalkohol, Chloroform; unlöslich aber in Wasser.

SCl_2 und Paratoluolsulfinsaures Natrium.

Die Reaktion vollzieht sich gemäss folgender Gleichung:

$$2\,C_7H_7SO_2Na + SCl_2 = 2\,NaCl + \begin{matrix} C_7H_7SO_2 \\ C_7H_7SO_2 \end{matrix}\!\!>\!S.$$

Der Prozess verläuft glatt, analog dem vorigen. Das Rohprodukt wurde mit Wasser gut ausgewaschen und lieferte nach dem Umkrystallisieren aus Eisessig, weisse Nadeln.

Analysen:

I. 0,1898 g Substanz gaben 0,3390 g CO_2 = 0,09245 g C = 48,70% C und 0,0738 g H_2O = 0,00820 g H = 4,32% H.

II. 0,1998 g Substanz gaben 0,3634 CO_2 = 0,099109 g C = 49,59% C und 0,0728 g H_2O = 0,008088 g H = 4,04%.

III. 0,1592 g Substanz gaben 0,2888 g CO_2 = 0,07876 g C = 49,47% C und 0,0598 g H_2O = 0,006644 g H = 4,17% H.

Berechnet:		Gefunden:		
auf die Formel $C_{14}H_{14}S_3O_4$		I.	II.	III.
C_{14} = 168	= 49,12%	48,70%	49,59%	49,47%
H_{14} = 14	= 4,10%	4,32%	4,04%	4,17%
S_3 = 96	= 28,07%	—	—	—
O_4 = 64	= 18,71%	—	—	—
342	100,0%.			

Die so gewonnene Trithionverbindung, das Thioanhydrid der Toluolthiosulfonsäure, schmilzt bei 136°. Sie löst sich leicht in Benzol, Essigester; löslich ist dieselbe in Methylalkohol, Äthylalkohol, Ligroin, unlöslich dagegen in Äther und Wasser. Diese Verbindung scheint aber nicht beständig zu sein, da dieselbe nach einiger Zeit wieder analysiert, bei unverändertem Schmelzpunkte, folgende Werte gab;

Analysen:

I. 0,1878 g Substanz gaben 0,2838 g CO_2 = 0,774 g C = 41,21% C und 0,0688 g H_2O = 0,007644 g H = 4,07% H.

II. 0,1508 g Substanz gaben 0,2284 g CO_2 = 0,06229 g C = 41,31% C und 0,0570 g H_2O = 0,00633 g H = 4,19% H.

SCl_2 und Orthotoluolsulfinsaures Natrium.

Während das zu dem Versuche mit Halbchlorschwefel angewandte Sulfinat nach der zur Darstellung von sulfinsauren Salzen üblichen Methode

von R. Schiller und R. Otto[1] dargestellt wurde, habe ich die zu vorliegendem Versuche nötige Salzmenge nach dem neuerdings von Gattermann empfohlenen Verfahren, wie folgt, darstellt:

Der Ausgangkörper, das o-Toluidin, wurde zunächst diazotiert und in eine konzentrierte, wässrige Lösung von schwefliger Säure eingetragen und aus dieser durch Reduktion mittelst Kupferpulvers die o-Toluolsulfinsäure in festem Zustande gewonnen. Diese wurde dann in bekannter Weise durch vorsichtiges Neutralisieren mittelst Sodalösung in das entsprechende Natriumsalz überführt.

Die Trithionverbindung der o-Toluolreihe entsteht in gleicher Weise wie die entsprechende Verbindung der p-Toluolreihe. Die Reaktion vollzog sich unter gelinder Wärmeentwicklung. Nach dem Verjagen des Tetrachlorkohlenstoffs hinterblieb ein dickflüssiges, schwach gelb gefärbtes Öl, das nach längerem Stehen in einer Kältemischung eine weiche Masse bildete, die aus Eisessig umkrystallisiert wurde und weisse, glänzende Krystalle lieferte. Ihrer Ausbildung nach bestanden dieselben aus monoklinen Prismen.

Analysen:

I. 0,1616 g Substanz gaben 0,2942 g CO_2 = 0,08023 g C = 49,65% C und 0,0680 g H_2O = 0,00755 g H = 4,67% H.

II. 0,1623 g Substanz gaben 0,2916 g CO_2 = 0,07952 g C = 49,0% C und 0,0630 g H_2O = 0,0070 g H = 4,31% H.

[1]) R. Schiller u. R. Otto. Ber. 9, 1586.

III. 0,1209 g Substanz gaben 0,2456 g $BaSO_4$ = 0,03373 g S = 27,89% S.

Berechnet:		Gefunden:		
auf die Formel $C_{14}H_{14}S_3O_4$		I.	II.	III.
C_{14} = 168	= 49,12%	49,65%	49,0%	—
H_{14} = 14	= 4,10%	4,67%	4,31%	—
S_3 = 96	= 28,07%	—	—	27,89%
O_4 = 64	= 18,71%	—	—	—
342	100,0%.			

Das o-Toluolthiosulfonsäureanhydrid schmilzt bei 138°—139°. Es ist löslich in Benzol, Äthylalkohol, Chloroform, unlösslich aber in Wasser.

SCl_2 und α-Naphtalinsulfinsaures Natrium.

Die Reaktionsgleichung ist folgende:

$$2\,C_{10}H_7SO_2Na + SCl_2 = 2\,NaCl + \begin{matrix} C_{10}H_7SO_2 \\ C_{10}H_7SO_2 \end{matrix}\!\!>\!S.$$

Während bisher in der Naphtalinreihe die Darstellung der einzelnen Körper mit Schwierigkeiten verknüpft war und die Rohprodukte eine zähe, klebrige Masse bildeten, erfolgt die Umsetzung mit Chlorschwefel vollkommen glatt und einheitlich; schon das Reaktionsprodukt war vollkommen fest. Man krystallisierte aus Eisessig um und erhielt bei guter Ausbeute weisse, glänzende, zum Teil spitzpyramidal, zum Teil säulenförmig ausgebildete Krystalle.

Analysen;

I. 0,1456 g Substanz gaben 0,3132 g CO_2 = 0,08541 g C = 58,66% C und 0,0446 g H_2O = 0,004955 g H = 3,40% H.

II. 0,1402 g Substanz gaben 0,3001 g CO_2 = 0,08184 g C = 58,37% C und 0,0450 g H_2O = 0,0050 g H = 3,56% H.

III. 0,1303 g Substanz gaben 0,2250 g $BaSO_4$ = 0,0309 g S = 23,71% S.

Berechnet:		Gefunden:		
auf die Formel $C_{20}H_{14}S_3O_4$		I.	II.	III.
C_{20} = 240	= 57,97%	58,37%	58,66%	—
H_{14} = 14	= 3,40%	3,56%	3,40%	—
S_3 = 96	= 23,18%	—	—	23,71%
O_4 = 64	= 15,45%	—	—	—
414	100,00%.			

Die Trithionverbindung, das Thioanhydrid der α-Naphtalinthiosulfonsäure, schmilzt bei 179°—180° unter Verkohlung. Sie löst sich leicht in Benzol, Essigester, schwer in Methylalkohol, Äthylalkohol, unlöslich ist sie aber in Äther und Wasser.

SCl_2 und β-Naphtalinsulfinsaures Natrium.

Diese analoge β-Verbindung entsteht ebenso leicht wie die vorige. Die Komponenten Chlorschwefel und β-Naphtalinsulfinsaures Natrium lässt man unter Kühlung auf einander einwirken. Das feste Rohprodukt, in siedenden Eisessig aufgenommen, liefert beim Erkalten der Lösung feine weisse Krystalle.

Analysen:

I. 0,1303 g Substanz gaben 0,2794 g CO_2 = 0,0762 g C = 58,48% C und 0,0406 g H_2O = 0,004511 g H = 3,46% H.

II. 0,1502 g Substanz gaben 0,2772 g CO_2 = 0,0756 g C = 58,06% C und 0,0410 g HO_2 = 0,00455 g H = 3,49% H.

III. 0,1238 g Substanz gaben 0,2061 g $BaSO_4$ = 0,02830 g S = 22,85% S.

Berechnet:		Gefunden:		
auf die Formel $C_{20}H_{14}S_3O_4$		I.	II.	III.
C_{20} = 240 =	57,97%	58,48%	58,06%	—
H_{14} = 14 =	3,40%	3,46%	3,49%	—
S_3 = 96 =	23,18%	—	—	22,85%
O_4 = 64 =	15,45%	—	—	—
414	100,00%.			

Der analysierte Körper zeigte den Schmelzpunkt 153°. Er löst sich leicht in Benzol, Essigester, Chloroform, wenig in Methylalkohol, Äthylalkohol, Ligroin, unlösslich ist er dagegen in Wasser.

S_2Cl_2 und Benzolthiosulfonsaures Kalium.

Ein Blick in die Litteratur lehrt, dass in der Reihe der Thioanhydride der Polythionsäuren, die höchste bekannte Schwefelverbindung, die Pentathionverbindung ist. Von Interesse schien es deshalb, festzustellen, ob nicht noch eine weitere Schwefelanlagerung möglich wäre und, dass in der That diese sechs Schwefelatome enthaltenden Verbindungen existenzfähig und ziemlich beständig sind, zeigen folgende Versuche:

Halbchlorschwefel und benzolthiosulfonsaures Kalium setzen sich nach folgender Gleichung um:

$$2\,C_6H_5SO_2SK + S_2Cl_2 = 2\,KCl + \begin{matrix} C_6H_5SO_2S \\ C_6H_5SO_2S \end{matrix}\!\!\diagdown\!\!\diagup S_2$$

Feinst gepulvertes benzolthiosulfonsaures Kalium wurde in Tetrachlorkohlenstoff suspendiert und unter Kühlung Halbchlorschwefel eingetragen. Das erstarrte Reaktionsprodukt wurde mit Wasser gewaschen und bildete, nach dem Umkrystallisieren aus Eisessig, mikroskopisch feine, weisse Krystalle.

Analysen:

I. 0,1663 g Substanz gaben 0,2118 g CO_2 = 0,05776 g C = 34,73% C und 0,0362 g H_2O = 0,004022 g H = 2,41% H.

II. 0,2168 g Substanz gaben 0,2790 g CO_2 = 0,07609 g C = 35,09% C und 0,0474 g H_2O = 0,005266 g H = 2,42% H.

Berechnet:		Gefunden:	
auf die Formel $C_{12}H_{10}S_6O_4$			
C_{12} = 144 =	35,12%	34,73%	35,09%
H_{10} = 10 =	2,43%	2,41%	2,42%
S_6 = 192 =	46,82%	—	—
O_4 = 64 =	15,60%	—	—
410	99,97%.		

Die so gewonnene Hexathionverbindung zeigte den Schmelzpunkt 81°—85°. Sie löst sich leicht in Benzol, Essigester, löslich ist dieselbe in Methylalkohol, Äthylalkohol, unlöslich in Wasser.

S_2Cl_2 und Paratoluolthiosulfonsaures Kalium.

Die Reaktionsgleichung ist folgende:

$$2\,C_7H_7SO_2SK + S_2Cl_2 = 2\,KCl + \begin{matrix} C_7H_7SO_2S \\ C_7H_7SO_2S \end{matrix}\!\!\diagdown\!\!\diagup S_2$$

Die Darstellung ist analog der der vorgenannten Verbindung. Das Rohprodukt wurde aus Eisessig umkrystallisiert und lieferte weisse, nadelförmige Krystalle.

Analysen:

I. 0,1869 g Substanz gaben 0,2622 g CO_2 = 0,071509 g C = 38,26% und 0,0534 g H_2O = 0,00593 g H = 3,17% H.

II. 0,1086 g Substanz gaben 0,3496 g $BaSO_4$ = 0,04801 g S = 44,20% S.

Berechnet:		Gefunden:	
auf die Formel $C_{14}H_{14}S_6O_4$		I.	II.
C_{14} = 168 =	38,35%	38,26%	—
H_{14} = 14 =	3,19%	3,17%	—
S_6 = 192 =	43,83%	—	44,20%
O_4 = 64 =	14,61%	—	—
438	99,98%.		

Der analysierte Körper schmolz bei 108°. Leicht löslich ist derselbe in Benzol, Essigester, zum Teil löslich in Methylalkohol, Äthylalkohol, unlöslich in Ligroin, Petroläther und Wasser.

S_2Cl_2 und Orthotoluolthiosulfonsaures Kalium.

Das Rohprodukt stellte ein dickes, zähes, und klebriges Öl dar, das auch nach längerem Stehen

nicht erstarrte. Gereinigt wurde dasselbe durch Behandeln mit Äther und Filtrieren; nach dem Abdunsten des Lösungsmittels hinterblieb ein zäher, äusserst klebriger Körper.

Analyse:

0,1658 g Substanz gaben 0,2330 g CO_2 = 0,06354 g C = 38,32% C und 0,0543 g H_2O = 0,00603 g H = 3,63% H.

Berechnet: auf die Formel $C_{14}H_{14}S_6O_4$		Gefunden:
C_{14}	= 168 = 38,35%	38,32%
H_{14}	= 14 = 3,20%	3,63%
S_6	= 192 = 43,83%	—
O_4	= 64 = 14,61%	—
	438 99,99%.	

Die Hexathionverbindung der o-Toluolreihe bildet ein klebriges, schwach gelb gefärbtes Öl.

S_2Cl_2 und α-Naphtalinthiosulfonsaures Kalium.

Der Prozess verläuft nach folgender Gleichung:

$$2\,C_{10}H_7SO_2SK + S_2Cl_2 = 2\,KCl + \begin{matrix} C_{10}H_7SO_2S \\ C_{10}H_7SO_2S \end{matrix}\!\!\diagdown\!\!\diagup S_2$$

Die Darstellung geschah analog den vorigen Versuchen, jedoch verläuft der Prozess nicht so glatt, denn das entstandene Produkt zeigte eine harzige Beschaffenheit, die auch nach längerer Zeit nicht verschwand. Man krystallisierte aus Eisessig um und erhielt mikroskopisch feine, weisse Krystalle.

Analysen:

I. 0,1516 g Substanz gaben 0,2576 g CO_2 = 0,070254 g C = 46,34% C und 0,0367 g H_2O = 0,004077 g H = 2,68% H.

II. 0,1614 g Substanz gaben 0,2743 g CO_2 = 0,074809 g C = 46,35% C und 0,0378 g H_2O = 0,00420 g H = 2,60% H.

Berechnet:		Gefunden:	
auf die Formel $C_{20}H_{14}S_6O_4$			
C_{20} = 240	= 47,05%	46,34%	46,35%
H_{14} = 14	= 2,74%	2,68%	2,60%
S_6 = 192	= 37,64%	—	—
O_4 = 64	= 12,55%	—	—
510	99,98%.		

Die Hexathionverbindung der α-Naphtalinreihe schmilzt bei 148° und löst sich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln.

Eine weitere Reinigung durch wiederholtes Umkrystallisieren erwies sich als unmöglich, da durch längeres Erhitzen in Eisessig eine Spaltung eintrat, wie aus folgenden analytischen Daten ersichtlich ist:

Analysen:

I. 0,1517 g Substanz gaben 0,2692 g CO_2 = 0,0734 g C = 48,4% C und 0,0376 g H_2O = 0,004177 g H = 2,75% H.

II. 0,1539 g Substanz gaben 0,2758 g CO_2 = 0,075218 g C = 48,86% C und 0,0416 g H_2O = 0,004622 g H = 3,00% H.

Berechnet:	Gefunden:	
auf die Formel $C_{20}H_{14}S_6O_4$	I.	II.
C = 47,05%	48,4%	48,86%
H = 2,74%	2,75%	3,00%

S_2Cl_2 und β-Naphtalinthiosulfonsaures Kalium.

Der Prozess verläuft in gleicher Weise wie der vorige. Der gebildete Körper wurde in Eisessig aufgenommen, und beim Erkalten liess die Lösung weisse Krystalle fallen.

Analyse:

0,1502 g Substanz gaben 0,2604 g CO_2 = 0,071018 g C = 47,27% C und 0,0412 g H_2O = 0,00457 g H = 3,04% H.

Berechnet:	Gefunden:
auf die Formel $C_{20}H_{14}S_6O_4$	
C_{20} = 240 = 47,05%	47,27%
H_{14} = 14 = 2,74%	3,04%
S_6 = 192 = 37,64%	—
O_4 = 64 = 12,55%	—
510	99,98%.

Die Hexathionverbindung der β-Naphtalinreihe bildet ein feines, weisses Pulver, das unter dem Mikroskop betrachtet, kuglige Gebilde darstellt. Sie besitzt keinen glatten Schmelzpunkt, sondern bildet bei ca. 90°—94° eine trübe gefärbte Masse. Leicht löslich ist dieselbe in Benzol, Essigester, löslich in Methylalkohol, Äthylalkohol, unlöslich in Benzin und Wasser.

$S Cl_2$ und Benzolthiosulfonsaures Kalium.

Die bei der Einwirkung von Chlorschwefel auf thiosulfonsaure Salze entstehenden Verbindungen, die Pentathionverbindungen, entsprechen der allgemeinen Formel $\begin{matrix} R\,SO_2\,S \\ K\,SO_2\,S \end{matrix}\!\!>\!S$[1]. Bereits C. W. Blomstrand gewann eine derartige Verbindung, indem er, wie schon erwähnt, Jod auf das Natriumsalz der Toluolthiosulfonsäure einwirken liess. Auch R. Otto und J. Troeger erhielten in der Benzol- und Paratoluolreihe die Pentathionverbindungen und zwar als Spaltungsprodukte. Glatt und unmittelbar kann man aber zu den gewünschten Körpern gelangen, wenn man reinen, unzersetzten Chlorschwefel auf die Salze der Thiosulfonsäuren einwirken lässt.

Chlorschwefel und Benzolthiosulfonsaures Kali vereinigen sich nach folgender Gleichung:

$$2\,C_6H_5SO_2SK + SCl_2 = 2\,KCl + \begin{matrix} C_6H_5\,SO_2\,S \\ C_6H_5\,SO_2\,S \end{matrix}\!\!>\!S.$$

Man lässt analog den früheren Versuchen die beiden Komponenten auf einander einwirken. Das Ende der Reaktion ist an einer deutlichen Gelbfärbung des Salzes zu erkennen. Durch Umkrystallisieren des festen Reaktionsproduktes erhält man die Pentathionverbindung in mikroskopisch feinen, glasglänzenden Krystallen.

Analysen:

I. 0,1491 g Substanz gaben 0,2102 g CO_2 = 0,05732 g C = 38,44% C und 0,0386 g H_2O = 0,004288 g H = 2,87% H.

[1]) R bedeutet ein Radikal der Benzolreihe z. B. C_6HCl_5, C_7H_7 u. s. w.

II. 0,1500 g Substanz gaben 0,2113 g CO_2 = 0,05762 g C = 38,41% C und 0,0388 g H_2O = 0,004311 g H = 2,87% H.

Berechnet: auf die Formel $C_{12}H_{10}S_5O_4$		Gefunden: I.	II.
C_{12}	= 144 = 38,09%	38,44%	38,41%
H_{10}	= 10 = 2,64%	2,87%	2,87%
S_5	= 160 = 42,32%	—	—
O_4	= 64 = 16,93%	—	—
	378 99,98%.		

Die Pentathionverbindung der Benzolreihe schmilzt bei 103°. Leicht löslich ist dieselbe in Benzol, Chloroform, löslich in Methylalkohol, Äthylalkohol, wenig löslich in Petroläther, unlöslich in Wasser.

SCl_2 und Paratoluolthiosulfonsaures Kalium

Gemäss der Gleichung:

$$2\,C_7H_7SO_2SK + SCl_2 = 2\,KCl + \begin{matrix} C_7H_7SO_2S \\ C_7H_7SO_2S \end{matrix}\!\!\diagdown\!\!\diagup S$$

gewinnt man die Pentathionverbindung der Paratoluolreihe ebenfalls leicht und glatt, wenn man die erforderlichen Mengen der Komponenten auf einander einwirken lässt. Das Rohprodukt wurde mit siedendem Eisessig behandelt, wodurch der grösste Teil in Lösung ging. Beide Teile, der aus der Lösung ausgeschiedene Anteil sowie der schwer lösliche Rückstand stellten Pentathionverbindung dar. Dieselbe bildet feine, weisse, spitzpyramidenförmige Krystalle.

Analysen:

I. 0,1549 g Substanz gaben 0,2360 g CO_2 = 0,06436 g C = 41,54 % C und 0,0486 g H_2O = 0,00540 g H = 3,48% H.

II. 0,1564 g Substanz gaben 0,2395 g CO_2 = 0,06531 g C = 41,76% C und 0,0475 g H_2O = 0,005277 g H = 3,37% H.

Berechnet:	Gefunden:	
auf die Formel $C_{14}H_{14}S_5O_4$	I.	II.
C_{14} = 168 = 41,37%	41,54%	41,76%
H_{14} = 14 = 3,44%	3,48%	3,37%
S_5 = 168 = 39,40%	—	—
O_4 = 64 = 15,76%	—	—
406 99,97%.		

Die Pentathionverbindung der Paratoluolreihe schmilzt bei 180°. Sie löst sich leicht in Benzol, Essigester, wenig in Methylalkohol, unlösslich ist sie aber in Wasser.

SCl_2 und Orthotoluolthiosulfonsaures Kalium.

Der Körper wird gleich dem vorigen dargestell und durch Umkrystallisieren aus Eisessig gereinigt. Die so erhaltenen feinen, weissen Krystalle zeigten nadelförmige Ausbildung.

Analysen:

I. 0,1331 g Substanz gaben 0,1998 g CO_2 = 0,0545 g C = 40,94% C und 0,0466 g H_2O = 0,00517 g H = 3,88% H.

II. 0,1336 g Substanz gaben 0,2002 g CO_2 = 0,0546 g C = 40,86% C und 0,0462 g H_2O = 0,005133 g H = 3,84% H.

Berechnet:		Gefunden:	
auf die Formel $C_{14}H_{14}S_5O_4$		I.	II.
$C_{14} = 168 =$	$41{,}37\%$	$40{,}94\%$	$40{,}86\%$
$H_{14} = 14 =$	$3{,}44\%$	$3{,}88\%$	$3{,}84\%$
$S_5 = 168 =$	$39{,}40\%$	—	—
$O_4 = 64 =$	$15{,}76\%$	—	—
406	$99{,}97\%$.		

Die Pentathionverbindung der Orthotoluolreihe schmilzt bei ungefähr 124^0—125^0 und löst sich in den üblichen Lösungsmitteln.

$S\,Cl_2$ und α-Naphtalinthiosulfonsaures Kalium.

Der Körper entsteht nach der Gleichung:

$$2\,C_{10}H_7SO_2SK + S\,Cl_2 = 2\,K\,Cl + \begin{matrix} C_{10}H_7SO_2S \\ C_{10}H_7SO_2S \end{matrix}\!\!\diagdown\!\!\diagup S$$

Der Prozess verläuft ebenfalls leicht und glatt. Das gebildete Rohprodukt wurde für die Analyse durch Umkrystallisieren aus Eisessig gereinigt. Beim Erkalten schied die Lösung feine, weisse Krystalle ab, die analysiert, folgende Werte gaben:

Analyse:

0,1733 g Substanz gaben 0,3142 g CO_2 = 0,08569 g C = $49{,}47\%$ C und 0,0451 g H_2O = 0,005011 g H = $2{,}89\%$ H.

Berechnet:		Gefunden:
auf die Formel $C_{20}H_{14}S_5O_4$		
$C_{20} = 240 =$	$50{,}21\%$	$49{,}47\%$
$H_{14} = 14 =$	$2{,}92\%$	$2{,}89\%$
$S_5 = 160 =$	$33{,}47\%$	—
$O_4 = 64 =$	$13{,}40\%$	—
478	$100{,}0\%$.	

Die Pentathionverbindung der α-Naphtalinreihe schmilzt bei 167°—165° und löst sich in den bereits angeführten Lösungsmitteln[1].

$S Cl_2$ und β-Naphtalinthiosulfonsaures Kalium.

Man lässt beide Komponenten, wie oben angeführt, auf einander einwirken. Das Reaktionsprodukt wurde aus Eisessig umkrystallisiert und lieferte feine, weisse Krystalle.

Analyse:

0,1508 g Substanz gaben 0,2782 g CO_2 = 0,07587 g C = 50,31% C und 0,0417 g H_2O = 0,004633 g H = 3,07% H.

Berechnet: auf die Formel $C_{20} H_{14} S_5 O_4$		Gefunden:
C_{20} = 240	= 50,21%	50,31%
H_{14} = 14	= 2,92%	3,07%
S_5 = 160	= 33,47%	—
O_4 = 64	= 13,40%	—
478	100,0%.	

Die Eigenschaften dieser Verbindung wurden bereits früher erwähnt.

So beweisen denn vorliegende Versuche, dass die Tetrathionverbindungen nur im rohen Zustande unzersetzt erhalten werden können, dass dieselben

[1]) In der α-Naphtalinreihe erhielt man bei der Umsetzung des thiosulfonsauren Salzes mit $S_2 Cl_2$ und $S Cl_2$ kein vollkommen reines Umsetzungsprodukt. Die Darstellung des reinen α-Naphtalinthiosulfonsauren Kaliums bietet nämlich grosse Schwierigkeiten desgleichen die Darstellung der entsprechenden Salze in der o-Toluol- und β-Naphtalinreihe.

durch Umkrystallisieren aber stets Spaltung erfahren. Beständig sind dagegen die Trithion- und Pentathionverbindungen, und in geringerem Grade auch die Hexathionverbindungen.

Einwirkung von S_2Cl_2 und SCl_2 auf Mercaptane.

Polysulfide.

Durch Einwirkung von S_2Cl_2 auf Mercaptane sind, wie aus der Litteratur zu ersehen, schon einige Polysulfide gewonnen worden. So erhielt Milch[1] das Benzoltetrasulfid aus Phenylmercaptan und S_2Cl_2, ferner auch durch Einwirkung von Schwefelwasserstoffgas auf Sulfinsäure in conc. alkoholischer Lösung, gemäss der Gleichung:

$$2\,C_6H_5SO_2H + 3\,H_2S = (C_6H_5)_2S_4 + S + 4\,H_2O.$$

Ferner hat Milch[2] das Paratoluoltetrasulfid aus p-Thiokresol und S_2Cl_2 gewonnen. R. Otto und W. Voigtländer[3] haben das Tetrasulfid der Orthotoluolreihe durch Einwirkung von Schwefelwasserstoffgas auf o-Toluolsulfinsäure gewonnen. J. Troeger und W. Voigtländer[4] haben es dann nach der Claesson'schen[5] Methode durch Umsetzung von o-Tolylsulfhydrat mit S_2Cl_2 dargestellt.

Ausser diesen Polysulfiden der Benzolreihe, hat Claesson noch das Äthyltetrasulfid aus Äthylmercaptan und S_2Cl_2 erhalten und M. Müller[6]

[1]) A. Milch J. f. pr. Ch. [2] 37, 208 u. 211.
[2]) A. Milch. J. f. pr. Ch. [2] 37, 212.
[3]) R. Otto u. W Voigtländer. J. f. pr. Ch. 54, 522.
[4]) J. Troeger u. W. Voigtländer. desgl. 54, 522.
[5]) P. Claesson, desgl. 15, 214.
[6]) M. Müller, desgl. [2] 4, 39,

einen zweiten Repräsentanten von Polysulfid, aus der Fettreihe das Äthyltrisulfid, aus Schwefelleber und ätherschwefelsaurem Kali.

SCl_2 und Phenylmercaptan.

Die Umsetzung erfolgt gemäss der Gleichung:

$$2\,C_6H_5SH + SCl_2 = 2\,HCl + \begin{matrix} C_6H_5S \\ C_6H_5S \end{matrix}\!\!>\!S$$

und liefert das Benzoltrisulfid.

Die beiden Komponenten wurden in Schwefelkohlenstoff gelöst, und der Chlorschwefel tropfenweise zu dem Thiophenol hinzugegeben. Anfangs trübt sich die Flüssigkeit milchig, indem sich vermutlich zunächst Schwefel abscheidet; im weiteren Verlaufe des Prozesses aber, wenn die Reaktionswärme deutlich wahrzunehmen ist, wird die Lösung wieder vollkommen klar. Das Produkt wurde mit Wasser kräftig gewaschen, mit schwacher Sodalösung behandelt, und der Schwefelkohlenstoff abgedunstet. Es hinterblieb ein Öl, das nach dem Trocknen über Schwefelsäure folgende Werte gab:

Analyse:

0,1633 g Substanz gaben 0,3458 g CO_2 = 0,0943 g C = 57,74% C und 0,0642 g H_2O = 0,007133 g H = 4,36% H.

Berechnet: auf die Formel $C_{12}H_{10}S_3$		Gefunden:
C_{12} = 144	= 57,60%	57,74%
H_{10} = 10	= 4,00%	4,36%
S_3 = 96	= 38,40%	—
250	100,0%.	

Das Benzoltrisulfid bildet ein goldgelbes, leicht bewegliches Öl von schwachem Geruch. Leicht löslich ist dasselbe in Benzol, Äther, löslich in Äthylalkohol, unlöslich dagegen in Wasser.

$S Cl_2$ und Paratolylmercaptan.

Die Bildung dieses Paratoluoltrisulfides ergiebt sich aus folgender Gleichung:

$$2\,C_7H_7SH + SCl_2 = 2\,HCl + \begin{matrix} C_7H_7S \\ C_7H_7S \end{matrix}\!\!>\!S.$$

Der Prozess verläuft glatt, wenn man Chlorschwefel langsam auf das betreffende Merkaptan einwirken lässt. Bei Befolgung dieser Angaben vollzieht sich die Reaktion ohne starke Erwärmung unter lebhafter Salzsäureentwicklung. Nach dem Abdunsten des Schwefelkohlenstoffs hinterblieb ein dünnflüssiges, gelb gefärbtes Öl, das nach kurzer Zeit zu einem Krystallbrei erstarrte. Der so erhaltene Körper widerstand zunächst allen Krystallisationsversuchen und schied sich aus den üblichen Lösungsmitteln stets ölig ab. Durch Lösen in viel Eisessig gelang es allerdings, schliesslich das Trisulfid fest, jedoch nicht vollkommen frei von öligen Beimengungen zu erhalten Dasselbe wurde nunmehr aus Alkohol umkrystallisiert und stellte ein weisses Krystallpulver dar.

Analysen:

I. 0,1548 g Substanz gaben 0,3410 g CO_2 0,0930 g C 60,1% C und 0,0762 g H_2O 0,008466 g H = 5,46% H.

II. 0,1530 g Substanz gaben 0,3366 g CO_2 = 0,0918 g C = 60,0% C und 0,732 g H_2O = 0,00813 g H = 5,31% H.

Berechnet:			Gefunden:	
auf die Formel $C_{14}H_{14}S_3$			I.	II.
C_{14} =	168 =	60,43%	60,1%	60,0%
H_{14}	14	5,03%	5,46%	5,31%
S_3 =	96 =	34,53%	—	—
	278	99,99%.		

Das so gewonnene Paratoluoltrisulfid schmilzt bei 76°—77°. Es löst sich in Benzol, Äthylalkohol, unlöslich ist es dagegen in Wasser.

SCl_2 und Orthotolylmercaptan.

Die Lösung des Orthotolylsulfhydrates in frisch destilliertem, wasserfreien Schwefelkohlenstoff wurde tropfenweise mit dem ebenfalls in Schwefelkohlenstoff gelösten Chlorschwefel versetzt. Die Reaktion vollzog sich lebhaft. Nach Beendigung derselben wurde das Produkt gewaschen, und das Lösungsmittel abgedunstet; es hinterblieb ein gelbes Öl.

Analyse:

0,1648 g Substanz gaben 0,3630 g CC_2 = 0,0990 g C 60,1% C und 0,0742 g H_2O 0,00824 g H = 5,0% H.

Berechnet:			Gefunden:
auf die Formel $C_{14}H_{14}S_3$			
C_{14} =	168 =	60,43%	60,1%
H_{14} =	14 =	5,03%	5,0%
S_3 =	96 =	34,53%	—
	278	99,99%	

Das Orthotoluoltrisulfid stellt ein goldgelbes, dünnflüssiges Öl dar, von schwachem Geruch; es ist schwerer als Wasser. Es löst sich leicht in Äther, heissem Alkokol; unlöslich ist es aber in Wasser.

S_2Cl_2 und α-Naphtylmercaptan.

Das α-Naphtalintetrasulfid entsteht nach der Gleichung:

$$2\,C_{10}H_7SH + S_2Cl_2 = 2\,HCl + \begin{matrix} C_{10}H_7S \\ C_{10}H_7S \end{matrix}\!\!\diagdown\!\!\diagup S_2$$

Man lässt analog den vorigen Versuchen α-Naphtylmercaptan und Halbchlorschwefel auf einander einwirken. Nach dem Abdunsten des Schwefelkohlenstoffs hinterbleibt ein dickes Öl, das nach kurzer Zeit erstarrt und aus Eisessig umkrystallisiert, feinkörnige, gelb gefärbte Krystalle liefert, die ihrer Ausbildung nach aus Rhomboedern bestehen.

Analysen:

I. 0,1553 g Substanz gaben 0,3572 g CO_2 = 0,0974 g C = 62,7% C und 0,0574 g H_2O = 0,00637 g H = 4,1% H.

II. 0,1512 g Substanz gaben 0,3480 g CO_2 0,0949 g C = 62,8% C und 0,0523 g H_2O 0,00581 g H = 3,8% H.

III. 0,2500 g Substanz gaben 0,6053 $BaSO_4$ 0,08313 g S = 33,2% S.

Berechnet:			Gefunden:		
auf die Formel $C_{20}H_{14}S_4$			I.	II.	III.
C_{20}	240	62,8%	62,7%	62,8%	—
H_{14}	14	3,7%	4,1%	3,8%	—
S_4	128	33,5%	—	—	33,2%
	382	100,0%.			

Das α-Naphtalintetrasulfid schmilzt bei 102°. Es löst sich leicht in Benzol, Essigester, löslich ist dasselbe in Chloroform, Benzin, unlöslich aber in Wasser.

$S Cl_2$ und α-Naphtylmercaptan.

Folgende Gleichung veranschaulicht die Reaktion:

$$2\,C_{10}H_7SH + SCl_2 = 2\,HCl + \begin{matrix} C_{10}H_7S \\ C_{10}H_7S \end{matrix}\!\!\diagdown\!\!\diagup S.$$

Entsprechende Mengen α-Naphtylsulfhydrat und Chlorschwefel lässt man auf einander einwirken. Das gebildete Reaktionsprodukt stellte ein dickflüssiges Öl dar, das auch nach längerem Stehen nicht fest wurde. Gereinigt wurde dasselbe durch Lösen in Benzol, filtrieren und Verdunsten des Filtrates.

Analyse:

0,1756 g Substanz gaben 0,4394 g CO_2 = 0,11983 g C = 68,24% C und 0,0702 g H_2O = 0,00780 g H = 4,44% H.

Berechnet:			Gefunden:
auf die Formel $C_{20}H_{14}S_3$			
C_{20}	= 240	= 68,57%	68,24%
H_{14}	= 14	= 4,00%	4,44%
S_3	= 96	27,42%	—
	350	99,99%.	

Das so gewonnene α-Naphtalintrisulfid bildet ein schweres, dunkel gefärbtes Öl von schwachem Geruch, dessen Überführung in den festen Aggregatzustand nicht gelingen wollte.

Bei einem zweiten, unter gleichen Bedingungen ausgeführten Versuche, wurde das dunkelgelb gefärbte Reaktionsprodukt nach längerem Stehen über Schwefelsäure zum grössten Teil fest. Der Körper zeigte gegen die verschiedenen Lösungsmittel aber ein negatives Verhalten; schliesslich gelang es jedoch, durch Lösen desselben in sehr viel Eisessig, neben ölig abgeschiedenen Bestandteilen, schwach gelb gefärbte, mikroskopisch feine Krystalle zu erzielen.

Analysen:

I. 0,1490 g Substanz gaben 0,3768 g CO_2 = 0,10276 g C = 68,96% C und 0,0618 g H_2O = 0,006866 g H = 4,60% H.

II. 0,1524 g Substanz gaben 0,3827 g CO_2 = 0,10437 g C = 68,48% C und 0,0610 g H_2O = 0,00677 g H = 4,44% H.

III. 0,1220 g Substanz gaben 0,2448 g $BaSO_4$ = 0,03362 g S = 27,55% S.

Berechnet:		Gefunden:		
auf die Formel $C_{20}H_{14}S_3$		I.	II.	III.
C_{20} = 240 =	68,57%	68,96%	68,48%	—
H_{14} = 14 =	4,00%	4,60%	4,44%	—
S_3 = 96 =	27,42%	—	—	27,55%
350	99,99%.			

Das auf diese Weise dargestellte α-Naphtalintrisulfid schmilzt bei 74°—75°.

S_2Cl_2 und β-Naphtylmercaptan.

Man bringt in analoger Weise Halbchlorschwefel und β-Naphtylsulfhydrat (Schmp. 81°) zusammen. Nach dem Waschen mit Wasser und Sodalösung wird der Schwefelkohlenstoff verdunstet; das hinterbleibende gelb gefärbte Öl erstarrte zu einer Krystallmasse. Nach dem Umkrystallisieren aus Eisessig, erhält man ein schwach gelb gefärbtes amorphes Pulver.

Analysen:

I. 0,1521 g Substanz gaben 0,3510 g CO_2 = 0,09572 g C = 62,93% C und 0,0562 g H_2O = 0,00624 g H = 4,10% H.

II. 0,2507 g Substanz gaben 0,6066 g $BaSO_4$ = 0,08331 g S = 33,23% S.

Berechnet:		Gefunden:	
auf die Formel $C_{20}H_{14}S_4$		I.	II.
C_{20} = 240	= 62,8%	62,93%	—
H_{14} = 14	= 3,7%	4,10%	—
S_4 = 128	= 33,5%	—	33,23.
382	100,0%.		

Das β-Naphtalintetrasulfid schmilzt bei 100° bis 101° und löst sich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln.

S Cl_2 und β-Naphtylmercaptan.

Der Prozess verläuft gleich dem vorigen. Das nach dem Abdunsten des Lösungsmittels erhaltene Rohprodukt bestand aus einer festen, schwach gelb

gefärbten Krystallmasse. In siedenden Eisessig aufgenommen, erhält man beim Erkalten der Lösung ein feines, weisses, amorphes Pulver.

Analysen:

I. 0,1542 g Substanz gaben 0,3880 g CO_2 = 0,10581 g C = 68,61% C und 0,0620 g H_2O = 0,00688 g H = 4,46% H.

II. 0,1256 g Substanz gaben 0,2534 g $BaSO_4$ = 0,0348 g S = 27,7% S.

Berechnet:	Gefunden:	
auf die Formel: $C_{20}H_{14}S_3$	I.	II.
C_{20} = 240 = 68,6%	68,6%	—
H_{14} = 14 = 4,0%	4,46%	—[1]
S_3 = 96 = 27,4%	—	27,7%
350	100,0%.	

Das β-Naphtalintrisulfid schmilzt bei 108°—109°. Löslich ist dasselbe in Benzol, Essigester, weniger in Äthylalkohol, unlöslich aber in Wasser.

Erwähnt möge noch werden, dass die Sulfide wahrscheinlich im Laufe der Zeit Zersetzung erfahren, da beispielsweise das frisch dargestellte Benzoltrisulfid anfänglich vollkommen klar war, sich später aber bräunte und undurchsichtig wurde.

Von den Polysulfiden der Fettreihe sind das Äthyltetrasulfid bereits bekannt. Letzteres ist, wie aus dem oben Mitgeteilten zu ersehen aus Schwefelleber und ätherschwefelsaurem Kali gewonnen

[1]) Der Wasserstoffgehalt ergab sich meist ein wenig zu hoch, jedoch bestätigt in allen Fällen der gefundene Kohlenstoffgehalt die Bildung der Trisulfide.

worden. Dass es sich auch aus Chlorschwefel und Äthylmercaptan bildet, beweist der nachstehende Versuch.

Man liess analog den vorigen Versuchen Chlorschwefel auf Äthylsulfhydrat einwirken. Jeder zulaufende Tropfen Chlorschwefel wurde unter lebhaftem Zischen absorbiert. Das auf diesem Wege erhaltene Sulfid war identisch mit dem von M. Müller[1] dargestellten. Es bildet ein schwaeh gelb gefärbtes Öl von unangenehmen Geruch.

Um noch weitere Repräsentanten der Polysulfide der Fettreihe zu erhalten, wurde das leicht zugängliche Amylmercaptan mit Einfach- und Zweifach Chlorschwefel behandelt.

S_2Cl_2 und Amylmercaptan.

Die Reaktion verläuft folgendermassen:

$$2\,C_5H_{11}SH + S_2Cl_2 = 2\,HCl + \begin{matrix} C_5H_{11}S \\ C_5H_{11}S \end{matrix}\!\!\diagdown\!\!\diagup S_2$$

Das Amyltetrasulfid entsteht ebenfalls leicht und glatt, wenn man äquimolekulare Mengen beider Komponenten auf einander einwirken lässt. Das Reaktionsprodukt bestand aus einem gelben Öle.

Analysen:

I. 0,1658 g Substanz gaben 0,2704 g CO_2 = 0,0737 g C = 44,47% C und 0,1262 g H_2O = 0,01402 g H = 8,45% H.

II. 0,1367 g Substanz gaben 0,4720 g $BaSO_4$ = 0,06482 g S = 47,4% S.

[1] M. Müller. J. f. pr. Ch. [2] 4, 39.

Berechnet:		Gefunden:	
auf die Formel $C_{10} H_{22} S_4$		I.	II.
$C_{10} = 120 =$	44,44%	44,47%	—
$H_{22} = 22 =$	8,14%	8,45%	—
$S_4 = 128 =$	47,4%	—	47,4%
270	99,98%.		

Das Amyltetrasulfid bildet ein dünnflüssiges, lichtgelbes Öl von schwachem Geruch. Es löst sich in Benzol, Äther, Äthylalkohol, unlöslich ist es dagegen in Wasser.

$S Cl_2$ und Amylmercaptan.

Die Einwirkung des Chlorschwefels ersieht man aus folgender Gleichung:

$$2 C_5 H_{11} S H + S Cl_2 = 2 H Cl + \begin{matrix} C_5 H_{11} S \\ C_5 H_{11} S \end{matrix} \Big\rangle S.$$

Man lässt Chlorschwefel und Amylsulfhydrat auf einander einwirken; es entstand ein gelbes Öl

Analysen:

I. 0,1532 g Substanz gaben 0,2796 g CO_2 = 0,07625 g C = 49,77% C und 0,1322 g H_2O = 0,01468 g H = 9,58% H.

II. 0,1370 g Substanz gaben 0,4040 g $Ba SO_4$ = 9,05548 g S = 40,49% S.

Berechnet:		Gefunden:	
auf die Formel $C_{10} H_{25} S_3$		I.	II.
$C_{10} = 120 =$	50,42%	49,77%	—
$H_{22} = 22 =$	9,24%	9,58%	—
$S_3 = 96 =$	40,33%	—	40,49%
238	99,99%.		

Das Amyltrisulfid bildet ein goldgelbes, leicht bewegliches Öl von schwachem, aber widrigem, an das betreffende Mercaptan erinnernden Geruch. Es löst sich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln.

Nachdem das Amyltrisulfid einige Tage gestanden, zeigte es die eigentümliche Erscheinung, dass es stark sauer reagierte, obgleich es mit Wasser und Sodalösung gleich den anderen Sulfiden behandelt war, ein Beweis, dass das Öl noch Salzsäure in sich eingeschlossen. Nach nochmaligem längeren Behandeln mit Sodalösung und Wasser, erhielt man einen neutralen Körper. Dass nunmehr ein reineres Präparat vorlag, bewies der höher gefundene Kohlenstoffgehalt.

Analyse:

0,1508 g Substanz gaben 0,2796 g CO_2 = 0,07625 g C = 50,56% C und 0,1214 g H_2O = 0,1348 g H = 8,94% H.

Die Formel $C_{10}H_{22}S_3$ verlangt 50,42% C und 9,24% H.

Schluss.

Die in vorliegender Arbeit angeführten Untersuchungen über das Verhalten von Einfach- und Zweifach-Chlorschwefel gegen sulfinsaure und thiosulfonsaure Salze führten zu folgenden Körpern:

Dargestellt wurden in der

I. Benzolreihe.

1. die Trithionverbindung,
2. die Tetrathionverbindung,
3. die Pentathionverbindung,
4. die Hexathionverbindung.

II. p-Toluolreihe.

1. die Trithionverbindung,
2. die Tetrathionverbindung,
3. die Pentathionverbindung,
4. die Hexathionverbindung.

III. o-Toluolreihe.

1. die Trithionverbindung,
2. die Pentathionverbindung,
3. die Hexathionverbindung.

IV. α-Naphtalinreihe.

1. die Trithionverbindung,
2. die Pentathionverbindung,
3. die Hexathionverbindung.

V. β-Naphtalinreihe.

1. die Trithionverbindung,
2. die Pentathionverbindung,
3. die Hexathionverbindung.

In der o-Toluol-α- und β-Naphtalinreihe konnten also Tetrathionverbindungen nicht erhalten werden, während die entsprechenden Tetrathionverbindungen der Benzol- und p-Toluolreihe sich allerdings darstellen lassen, aber wenig beständig sind.

Durch Einwirkung von Einfach- und Zweifach-Chlorschwefel auf Mercaptane, soweit solche nicht schon in dieser Weise umgesetzt sind, wurden folgende Sulfide erhalten:

I. In der aromatischen Reihe:

1. das Benzoltrisulfid,
2. das p-Toluoltrisulfid,
3. das o-Toluoltrisulfid,

4. das α-Naptalintetrasulfid,
5. das α-Naphtalintrisulfid,
6. das β-Napthalintetrasulfid,
7. das β-Naphtalintrisulfid.

II. In der Fettreihe.

1. das Äthyltrisulfid,
2. das Amyltetrasulfid,
3. das Amyltrisulfid.

Vorliegende Arbeit wurde ausgeführt im Laboratorium für pharmaceutische und synthetische Chemie der Herzgl. Technischen Hochschule zu Braunschweig.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, auch an dieser Stelle meinen hochverehrten Lehrern, den Herren Geheimer Hofrat und Geheimer Medicinalrat Prof. Dr. Robert Otto und Prof. Dr. Heinrich Beckurts, besonders aber dem Herrn Privatdocenten und Assistenten Dr. Julius Troeger für die mir von ihrer Seite gewordene Unterstützung meinen herzlichsten Dank auszusprechen.